

PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR CRYSTAL

Publication number: JP2000233993

Publication date: 2000-08-29

Inventor: SAKAI SHIRO; TOTTORI SATORU

Applicant: SAKAI SHIRO

Classification:

- international: **H01L33/00; C30B23/00; C30B29/38; H01L21/205; H01S5/323; H01L33/00; C30B23/00; C30B29/10; H01L21/02; H01S5/00; (IPC1-7): C30B23/00; C30B29/38; H01L21/205; H01L33/00; H01S5/323**

- european:

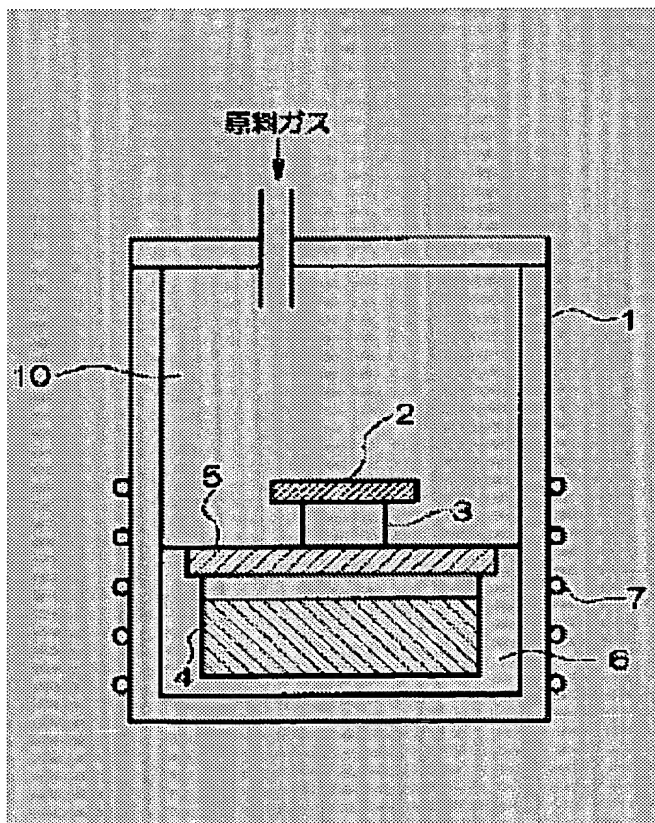
Application number: JP19990351614 19991210

Priority number(s): JP19990351614 19991210; JP19980352510 19981211

Report a data error here

Abstract of JP2000233993

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent increase in growth rate and deterioration of a raw material from being caused in a production process for a semiconductor crystal by using a sublimation method. **SOLUTION:** This production process comprises placing a substrate 2 and a raw material 4 in a reaction vessel 1 so as to be opposite to each other, introducing a gaseous raw material into the reaction vessel 1 and heating the substrate 2 and raw material 4 with a heater 7, to sublimate the raw material 4, to react the raw material 4 with the gaseous raw material and to grow a semiconductor crystal on the substrate 2, wherein: a barrier 5 is placed between the substrate 2 and the raw material 4 to control the inflow of the gaseous raw material into the raw material 4 with a gas passage hole formed in the barrier 5 and to inhibit deterioration of the raw material 4 from being caused; and a compound represented by the formula: $\text{Ga}_x\text{N}_y\text{H}_z$ is used as the raw material 4 and ammonia is used as the gaseous raw material, to grow a GaN crystal on the substrate 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-233993
(P2000-233993A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|------------------------------|-------|----------------|--------------|
| C 3 0 B 23/00 | | C 3 0 B 23/00 | |
| | 29/38 | | D |
| H 0 1 L 21/205 | | H 0 1 L 21/205 | |
| | 33/00 | | C |
| H 0 1 S 5/323 | | H 0 1 S 5/323 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平11-351614

(22) 出願日 平成11年12月10日 (1999. 12. 10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-352510

(32) 優先日 平成10年12月11日 (1998. 12. 11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591080069

酒井 士郎

徳島県徳島市八万町中津浦174-4

(72) 発明者 酒井 士郎

徳島県徳島市八万町中津浦174番4号

(72) 発明者 鳥取 悟

香川県三豊郡豊中町大字笠田笠岡2223番地

(74) 代理人 100075258

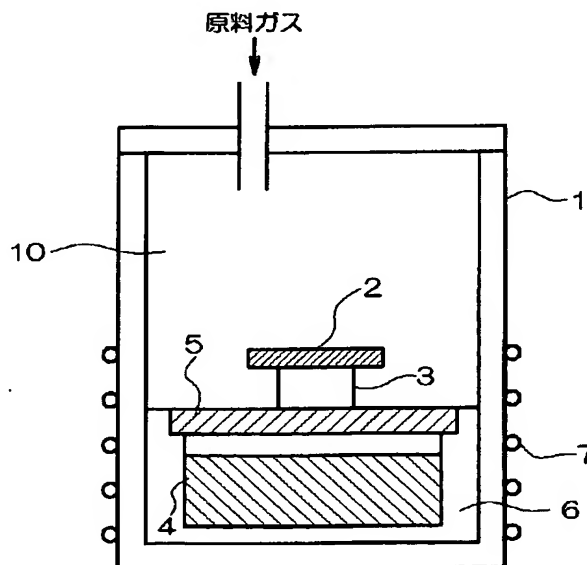
弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導体結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 昇華法を用いた半導体結晶の製造方法において、成長速度の増大及び原料の変質を防ぐ。

【解決手段】 反応容器1内に基板2及び原料4を対向配置する。原料ガスを導入し、基板2と原料4をヒータ7で加熱して原料を昇華させ、原料ガスと反応させて基板2上に半導体結晶を成長させる。基板2と原料4との間に障壁5を設け、障壁5の通気孔により原料ガスの原料4への流入を規制し、原料4の変質を抑制する。原料4としてGa_xN_yH_zを用い、原料ガスとしてアンモニアを用いることで、基板2上にGa_xN_y結晶を成長させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板を原料に対向配置し、前記原料を昇華させて原料ガス存在下において前記基板上に半導体結晶を成長させる半導体結晶の製造方法であって、前記基板と前記原料との間に障壁を設け、前記原料ガスの前記原料への流入量を規制しつつ前記原料を昇華させることを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の方法において、前記原料に GaN_xHy を用い、前記原料ガスにアンモニアを含むガスを用い、前記基板上に窒化ガリウム結晶を成長させることを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の方法において、前記原料に Ga を用い、前記原料ガスにアンモニアを含むガスを用い、前記基板上に窒化ガリウム結晶を成長させることを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の方法において、前記障壁には通気孔が形成され、前記通気孔により規制の度合いを制御することを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載の方法において、前記障壁はポーラスカーボンあるいはポーラス石英であることを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化ガリウム (GaN) 系半導体発光素子に用いられる GaN 結晶等の半導体結晶の製造に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN 結晶を基板上に形成する方法として、HVPE (ハイドライド気相成長) 法や昇華法等が知られている。

【0003】 HVPE 法では、固体原料として Ga 金属を用い、その上に HCl 等ガスを流すことにより揮発性の物質 $GaCl$ を生成する。そして、 $GaCl$ にアンモニアガスを混合して加熱基板に吹き付け、原料ガスを分解させて基板上に GaN 結晶を成長させるものである。供給するアンモニアガスのモル分量は、 $GaCl$ のモル分量よりも多くするのが通常である。

【0004】 この HVPE 法では、成長速度が比較的大きいものの実用的には十分な速度と言えず、100ミクロン以上の膜を得るためには成長時間が1時間を超えてしまうととも、余分なアンモニアガスが必要となる問題がある。また、余分に流したアンモニアガスが未分解の $GaCl$ と反応部の下流で反応して固体となり、配管を詰まらせるので生産性が低下する問題もある。さらにこの方法では膜状結晶しか成長できず、バルク結晶を成

長できない問題もある。

【0005】 一方、昇華法による GaN 製造の一例が図 2 に示されている。図において、反応容器 1 の中に支持台 3 を介して基板 2 を配置し、この基板 2 と対向するように固体原料として GaN 粉 8 を配置する。そして、原料ガスのアンモニアを供給し、アンモニア雰囲気において基板 2 及び GaN 粉をヒータ 7 で加熱し、 GaN を昇華させて基板 2 に再結晶させる。

【0006】 この昇華法では、原料ガスであるアンモニアは少量でよく、 GaN のバルク結晶を成長できる利点もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、昇華法においては、固体原料と結晶を析出させる基板あるいは種結晶を近接して対向配置させる必要があるため原料ガスにより固体原料が変質してしまい、成長が止まってしまう問題があった。このため、大型の GaN 結晶が得られない問題があった。

【0008】 一方、特開平 10-265297 号公報に記載されているように、 Ga 金属をアンモニアガス流通下で熱処理した粉を用いて昇華法により GaN 結晶を成長させる方法も提案されている。この場合、活発な成長種は Ga 、 N 、 H 等からなる複雑な分子 GaN_xHy

(x 、 y は正の実数) であることが知られており、成長速度が速く、アンモニアガスの消費効率も 100% に近いなど大型結晶あるいは厚膜を成長させるのに適しているが、 GaN と同様に原料の GaN_xHy がアンモニアガスと反応して変質してしまう問題が生じる。

【0009】 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みなされたものであり、その目的は、成長速度が速く、かつ原料の変質と短時間の枯渇を抑制して効率的に GaN 結晶等の半導体結晶を成長させることができる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、基板を原料に対向配置し、前記原料を昇華させて原料ガス存在下において前記基板上に半導体結晶を成長させる半導体結晶の製造方法であって、前記基板と前記原料との間に障壁を設け、前記原料ガスの前記原料への流入量を規制しつつ前記原料を昇華させることを特徴とする。

【0011】 従来のように、単に基板と原料を近接して対向配置させた場合には、基板のみならず原料にも原料ガスが流入し、原料と反応して変質してしまうが、本発明のように基板と原料との間に障壁を設け、この障壁により原料ガスの原料への流入を規制することで、原料の変質を有効に防止することができる。なお、「規制」とは、原料ガスの原料への流入を完全に遮断することではなく、流入量を所定量に制限することを意味する。障壁に通気孔が形成されている場合、この通気孔の径により

規制の度合いを制御することができる。昇華した原料は、この通気孔を通して基板に達し、原料ガスと反応し結晶として成長する。

【0012】前記原料に $GaNxHy$ を用い、前記原料ガスにアンモニアを含むガスを用いることで、前記基板上に窒化ガリウム結晶を成長させることができる。 $GaNxHy$ は、 GaN に比べて蒸発し易く、成長速度を向上させることができる。原料である $GaNxHy$ も加熱されるが、アンモニアの流入量が規制されているため、原料自身がアンモニアと反応して GaN に変質して成長が止まる、あるいは成長速度が低下することを有効に防止できる。

【0013】また、前記原料に Ga を用い、前記原料ガスにアンモニアを含むガスを用いることで、前記基板上に窒化ガリウム結晶を成長させることができる。原料に Ga を用いた場合、原料ガスのアンモニアの流入を規制しない場合には、短時間に Ga が変質して $GaNxHy$ あるいは GaN となるが、アンモニアの流入量を規制することで、 Ga の表面のみに $GaNxHy$ を形成し、基板 2 上に GaN 結晶を成長させることができる。 $GaNxHy$ は成長速度が速いため短時間に原料が枯渇するおそれがあるが、このように表面のみに $GaNxHy$ を形成することで、成長速度を確保するとともに原料である Ga の枯渇も防止することができる。

【0014】前記障壁としては、例えばポーラスカーボン（多孔性カーボン）あるいはポーラス石英（多孔性石英）を用いることが好適である。ポーラスカーボンあるいはポーラス石英では、粒子の間に多数の隙間が形成されており、これが通気孔となって原料ガスの原料への流入量を規制することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づき本発明の実施形態について説明する。

【0016】図 1 には、本実施形態における GaN 結晶成長装置の概念構成図が示されている。カーボン、 BN あるいは石英などの反応容器 1 内に密閉容器 6 が設けられており、この密閉容器の中に固体原料 4 として $GaNxHy$ (x, y は正の実数) が配置される。 $GaNxHy$ は、 Ga 金属をアンモニアガス流通下で高温 (1000 度) で 1 時間加熱処理することで得られる。 $GaNxHy$ は Ga あるいは GaN に比べて、水素 H が結合している分だけ蒸発し易く、成長速度が速い。

【0017】また、密閉容器 6 の一面にはポーラスカーボンやポーラス石英などから構成される障壁 5 が形成されており、この障壁を挟むように支持台 3 を介して基板 2 が対向配置されている。ポーラスカーボンやポーラス石英には、直径が 1 ~ 50 ミクロン程度の通気孔が多数形成されており、この通気孔を通してアンモニアなどの原料ガスが密閉容器 6 内に流入するとともに、原料 4 から昇華した $GaNxHy$ が通気孔を通して基板 2 に到達

する。この障壁 5 の存在により、障壁 5 がない従来の昇華法に比べて原料に流入するアンモニアなどの原料ガスの量が制限され、かつ、原料 4 である $GaNxHy$ の蒸発量も制限される。密閉容器 6 内は、原料 4 から蒸発した $GaNxHy$ の蒸気圧により反応容器 1 の他の部分、具体的には原料ガスが導入される空間 10 よりも圧力が高くなり、したがってこの圧力差によっても原料ガスの密閉容器 6 への流入は抑制される。ポーラスカーボンやポーラス石英は、それぞれカーボン、石英の粉末を高圧で圧縮し熱処理して製造することができ、原料ガスであるアンモニアの密閉容器 6 への流入量、すなわち原料である $GaNxHy$ への流入量は、通気孔の経、具体的にはカーボンあるいは石英粉末の粒径を制御することで調整できる。

【0018】反応容器 1 にはヒータ 7 が設けられており、基板 2 及び原料 4 の $GaNxHy$ を加熱する。なお、支持台 3 をサセプタとし、ヒータ 7 を RF コイルとして誘導加熱により基板 2 及び原料 4 を加熱してもよい。

【0019】このような装置において、基板として石英基板を用い、基板及び原料を 950 度 ~ 1150 度に加熱し、一分間に 100 cc 程度のアンモニアを原料ガスとして供給すると、アンモニアは障壁 5 により密閉容器 6 への流入が規制され、原料である $GaNxHy$ のアンモニアによる変質、具体的には原料 4 の GaN への変質が防止される。一方、原料である $GaNxHy$ は昇華し、障壁 5 を通って基板 2 に到達し、アンモニアと反応して基板 2 上に GaN 結晶が成長する。本実施形態では、基板として石英ガラスを用いると、2 時間の成長で長さが約 3 mm 程度の GaN 単結晶が得られており、成長を 6 時間程度継続しても結晶サイズの飽和は起こらず、原料 4 の変質も認められなかった。これにより、長時間成長を続けることで大型の GaN バルク結晶を得ることができる。

【0020】なお、本実施形態では、原料 4 として Ga 金属をアンモニアガス流通下で加熱処理して得られる $GaNxHy$ を用いているが、 Ga 金属自体を用いることも可能である。

【0021】原料 4 として Ga 金属を用いる場合、原料ガスであるアンモニアの密閉容器 6 への流入は障壁 5 により規制されるが、ある程度は流入する。すると、原料 4 はヒータ 7 により 900 度以上で加熱されているため、アンモニア雰囲気中で Ga 金属が熱処理されることと等価となり、 Ga 金属の表面には上述した実施形態と同様に $GaNxHy$ が形成されることになり、この $GaNxHy$ が昇華して基板 2 に到達し、そこでアンモニアと反応して基板 2 上に GaN 結晶が成長する。 $GaNxHy$ の蒸発速度と、 Ga 金属の表面における $GaNxHy$ 形成速度を障壁 5 の通気孔の経で調整することで、成長を止めることなく持続的に GaN 結晶を成長させるこ

とができる。

【0022】以上、本発明の実施形態について説明したが、原料として GaN_xHy あるいは Ga 金属を用いた場合には、原料として GaN を用いた場合に比べて成長速度はそれぞれ約 100 倍、約 50 倍程度を得ることができる。特に、原料として Ga 金属を用い、アンモニアの流入量を規制しつつその表面に GaN_xHy を形成して昇華させる方法では、原料の枯渇も有効に防止でき、長時間（24 時間以上）の成長が可能となる。

【0023】なお、本実施形態では窒化ガリウム結晶を成長させる場合について説明したが、1 種類の SiC 粉末を原料とする SiC 結晶の成長や、 AlN 、 InN の結晶成長にも同様に用いることが可能である。 *

* 【0024】また、本実施形態では基板 2 上に直接 GaN 結晶を成長させているが、種結晶上に成長させてもよい。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、成長速度が速く、かつ原料の変質と短時間の枯渇を抑制して効率的に GaN 結晶等の半導体結晶を成長させることができる。

【図面の簡単な説明】

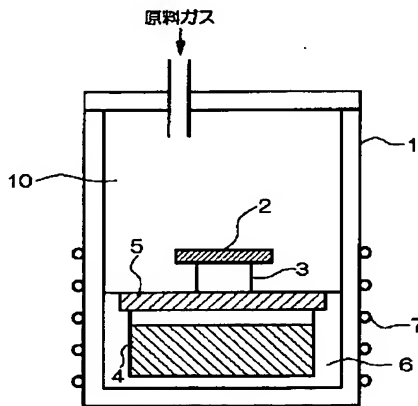
【図 1】 実施形態の装置構成図である。

【図 2】 従来装置の構成図である。

【符号の説明】

1 反応容器、2 基板、3 支持台、4 原料、5 障壁、6 密閉容器、7 ヒータ。

【図 1】



【図 2】

